



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

27.04.2004

Bescheinigung Certificate

Attestation

REC'D 15 JUN 2004

WIPO

PCT

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03405314.0

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:
Application no.: 03405314.0
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 05.05.03
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4057 Basel
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Verfahren zur Herstellung von 1-Phenylindan-Fotoinitiatoren

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s)
revendiquée(s)

Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

C07C49/00

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL
PT RO SE SI SK TR LI

Verfahren zur Herstellung von 1-Phenylindan-Fotoinitiatoren

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von 1-Phenylindan-Fotoinitiatoren, insbesondere von 2-Hydroxy-1-{3-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-1,1,3-trimethyl-indan-5-yl}-2-methyl-propan-1-on und 2-Hydroxy-1-{1-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-1,3,3-trimethyl-indan-5-yl}-2-methyl-propan-1-on.

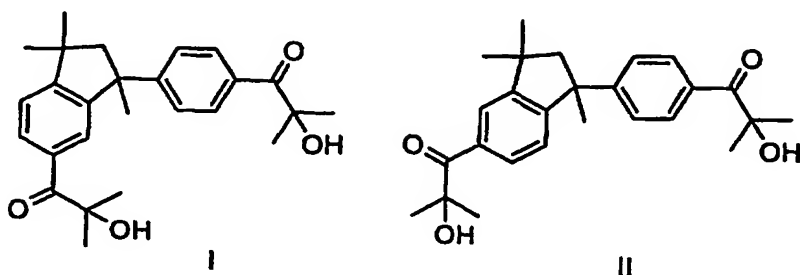
US Patent 4,987159 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung des oben genannten Gemisches durch Friedel-Crafts-Acylierung von 1,1,3-Trimethyl-3-phenylindan mit Isobuttersäurechlorid in Methylenchlorid. Es entsteht das entsprechende Bis-isopropylketon, welches mit Sulfurylchlorid chloriert wird. Die anschliessende Hydrolyse mit Natriummethylat und später verdünnter Salzsäure ergibt ein Gemisch von 2-Hydroxy-1-{3-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-1,1,3-trimethyl-indan-5-yl}-2-methyl-propan-1-on und 2-Hydroxy-1-{1-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-1,3,3-trimethyl-indan-5-yl}-2-methyl-propan-1-on. Das Produkt ist wachsartig und klebrig und enthält kleine Anteile an oligomeren Verbindungen, die eine gute Kristallisation hemmen. Die Reinigung des klebrigen Produkts kann über Säulenchromatographie durchgeführt werden.

WO02/0855832 beschreibt das oben genannte Gemisch von 2-Hydroxy-1-{3-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-1,1,3-trimethyl-indan-5-yl}-2-methyl-propan-1-on und 2-Hydroxy-1-{1-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-1,3,3-trimethyl-indan-5-yl}-2-methyl-propan-1-on als Bestandteil einer festen Mischung von alpha-Hydroxycarbonylderivaten von alpha-Methylstyrololigomeren.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein pulverförmiges, kristallines Produkt weitgehend ohne oligomere Anteile zur Verfügung zu stellen.

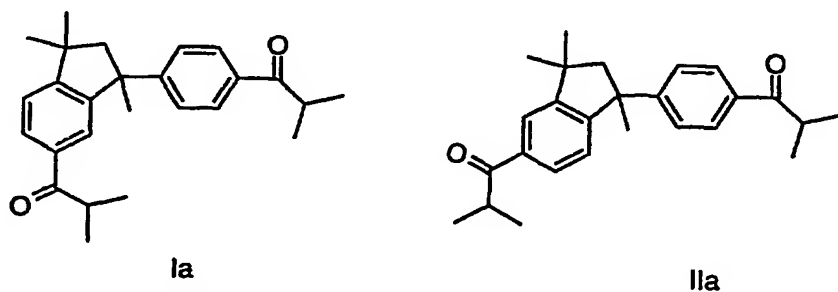
Die Aufgabe wurde gelöst durch das im folgenden beschriebene Verfahren.

Verfahren zur Herstellung eines kristallinen Isomerengemisches von Verbindungen der Formeln I und II

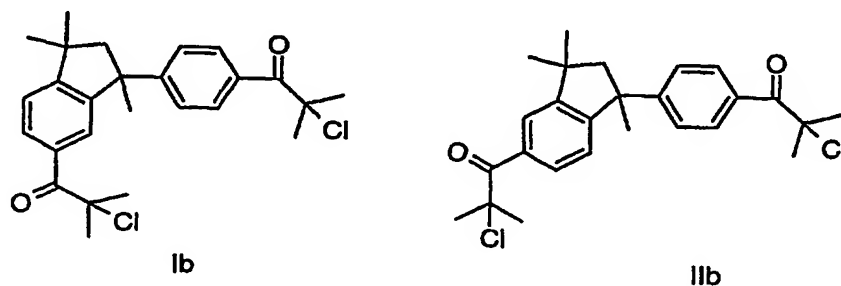


umfassend die folgenden Schritte

- a) langsame, portionsweise Zugabe von Aluminiumchlorid zu einer Lösung enthaltend 1,1,3-Trimethyl-3-phenylindan und Isobuttersäurehalogenid in einem geeigneten Lösungsmittel bei einer Reaktionstemperatur von -20°C bis 20°C , wobei ein Isomerengemisch bestehend aus Verbindungen der Formeln Ia und IIa erhalten wird,

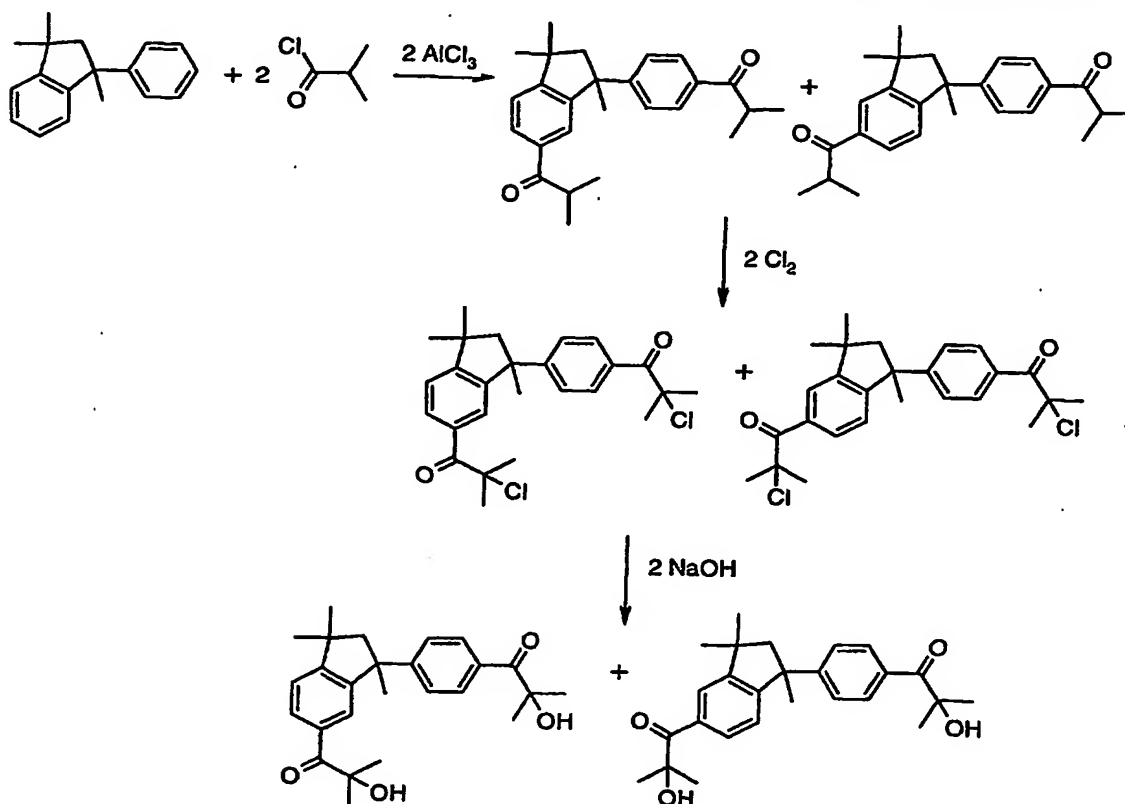


- b) Enolchlorierung der Verbindungen Ia und IIa; wobei ein Isomerengemisch bestehend aus Verbindungen der Formeln Ib und IIb erhalten wird,



- c) Hydrolyse des chlorierten Isomerengemisches aus Stufe b).

Das folgende Reaktionsschema gibt einen Ueberblick über die Reaktionsschritte.



Entscheidend ist in Reaktionsstufe a) der Einsatz von Oligomeren-armen, reinem 1,1,3-Trimethyl-3-phenylindan, die Wahl des Lösungsmittels, die langsame Zudosierung von Aluminiumchlorid und die Einhaltung der Temperatur unter 20°C . Oberhalb von 20°C zersetzt sich das Isobuttersäurechlorid langsam unter CO -Abspaltung und ergibt zusätzliche Isopropylderivate bei der Friedel-Crafts-Reaktion.

Möglich sind alle Lösungsmittel, die unter den gegebenen Reaktionsbedingungen inert sind, wie z.B. Ethylenchlorid, Trichlorethylen, Methylenchlorid, Tetrachlorethan, Chlorbenzol, Brombenzol, Dichlorbenzol, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Kohlenstoffdisulfid, Nitromethan, Nitroethan, Nitropropan und Nitrobenzol. Bevorzugt ist Chlorbenzol oder 1,2-Dichlorbenzol.

Ein besonders bevorzugtes Lösungsmittel ist 1,2-Dichlorbenzol. Methylenchlorid ist in dieser Reaktion zwar möglich, aber weniger geeignet, weil es in kleinem Masse an der Reaktion teilnimmt, was zur Bildung von oligomeren Verbindungen führt, die den Kristallisationsprozess stören.

Die Zudosierung von Aluminiumchlorid muss langsam erfolgen, beispielsweise über einen Zeitraum von 2-3 Stunden. Es ist wichtig, dass eine lokale Ueberdosierung von Aluminiumchlorid vermieden wird, da das Edukt 1,1,3-Trimethyl-3-phenylindan durch eine hohe Aluminiumchloridkonzentration isomerisiert, was ebenfalls zur Bildung von oligomeren Verbindungen führt.

Aluminiumchlorid kann in fester Form zugegeben werden oder gelöst in Isobuttersäurechlorid und Chlorbenzol oder 1,2-Dichlorbenzol als Verdünnungsmittel.

Die Reihenfolge der Zugabe der Reagenzien ist für den Erfolg der Reaktion entscheidend. Die besten Produktequalitäten erhält man, wenn 1,1,3-Trimethyl-3-phenylindan und Isobuttersäurehalogenid vorgelegt werden und Aluminiumchlorid langsam zudosiert wird. Die vorgängige Zugabe des Säurechlorids puffert die Wirkung des Aluminiumchlorids ab und drängt somit die Oligomerenbildung zurück. In einer Variante kann das Aluminiumchlorid im flüssigen Säurehalogenid gelöst werden und anschliessend zum Aromaten zugetropft werden.

In dem Isomerengemisch von Verbindungen der Formel Ia und IIa ist die Verbindung der Formel Ia die Hauptkomponente mit einem Gehalt von circa 60%.

Die Reaktionstemperatur in Stufe a) beträgt -20°C bis 20°C vorzugsweise 0°C bis 10°C, besonders bevorzugt 0°C bis 5°C.

1,8 bis 2,8 Äquivalente, bevorzugt 2,0 bis 2,6 Äquivalente, besonders bevorzugt 2,2 bis 2,4 Äquivalente Isobuttersäurechlorid bezogen auf 1,1,3-Trimethyl-3-phenylindan werden eingesetzt.

Das Keton der Stufe (a) fällt als Isomerengemisch an und kann ohne isoliert zu werden direkt in Stufe (b) chloriert werden. Chlorierungsmittel sind Sulfurylchlorid oder Chlorgas. Bevorzugt erfolgt die Chlorierung durch Einleiten von Chlorgas bei einer Temperatur von 20-90°C, bevorzugt 50-60°C.

Anschliessende Hydrolyse mit wässrigem Alkalihydroxid (Stufe c) ergibt ein Gemisch von 2-Hydroxy-1-{3-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-1,1,3-trimethyl-indan-5-yl}-2-

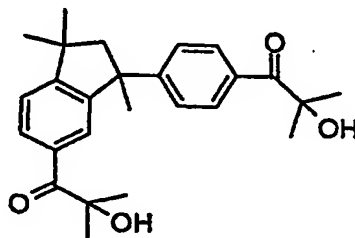
methyl-propan-1-on und 2-Hydroxy-1-{1-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-1,3,3-trimethyl-indan-5-yl}-2-methyl-propan-1-on gelöst in der organischen Phase. Zur schnelleren Durchführung der Hydrolyse ist es vorteilhaft eine Mischung aus Methanol und Wasser einzusetzen und die Reaktionslösung anschliessend sauer zu stellen.

Nach beendeter Chlorierung und Kühlung der Reaktionslösung (Stufe b) beginnt die Reaktionslösung zu kristallisieren. Die Isomerentrennung kann durch Umkristallisation beispielsweise aus Cyclohexan durchgeführt werden.

Man erhält isomerenreines 2-Chloro-1-{3-[4-(2-chloro-2-methyl-propionyl)-phenyl]-1,1,3-trimethyl-indan-5-yl}-2-methyl-propan-1-on (Formel Ib), welches separat hydrolysiert werden kann. Nach der Hydrolyse erhält man die kristalline Verbindung der Formel I.

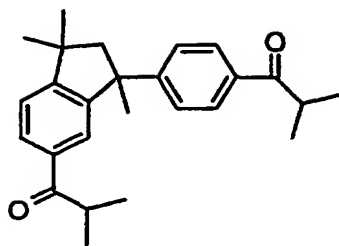
Die Herstellung der kristallinen Verbindung der Formel II erfolgt aus der Mutterlauge durch Hydrolyse:

Die Erfindung betrifft somit auch ein Verfahren zur Herstellung einer kristallinen Verbindung der Formel I;

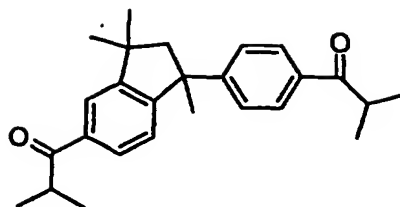


umfassend die folgenden Schritte

- a) langsame, portionsweise Zugabe von Aluminiumchlorid zu einer Lösung enthaltend 1,1,3-Trimethyl-3-phenylindan und Isobuttersäurehalogenid in einem geeigneten Lösungsmittel bei einer Reaktionstemperatur von -20°C bis 20°C , wobei ein Isomerenmisch bestehend aus Verbindungen der Formeln Ia und IIa erhalten wird,

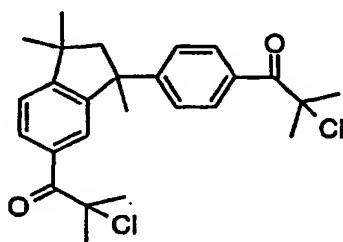


Ia

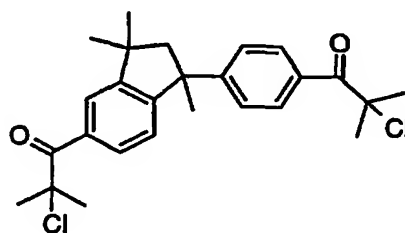


IIa

- b) Enolchlorierung der Verbindungen Ia und IIa; wobei ein Isomerengemisch bestehend aus Verbindungen der Formeln Ib und IIb erhalten wird,



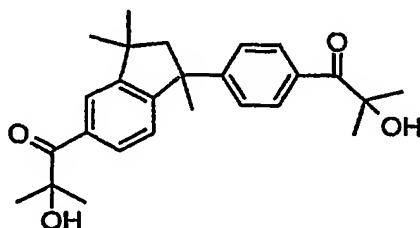
Ib



IIb

- c) Abtrennung der Verbindung der Formel Ib durch Umkristallisation
d) Hydrolyse der Verbindung Ib.

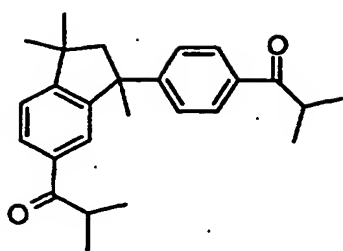
Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer kristallinen Verbindung der Formel II;



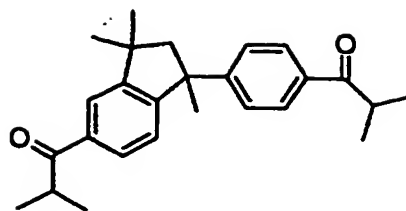
II

umfassend die folgenden Schritte

- a) langsame, portionsweise Zugabe von Aluminiumchlorid zu einer Lösung enthaltend 1,1,3-Trimethyl-3-phenylindan und Isobuttersäurehalogenid in einem geeigneten Lösungsmittel bei einer Reaktionstemperatur von -20°C bis 20°C , wobei ein Isomerengemisch bestehend aus Verbindungen der Formeln Ia und IIa erhalten wird,

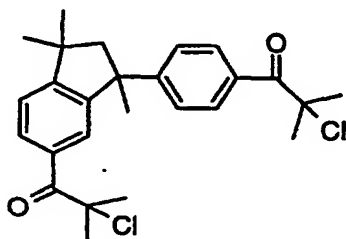


Ia

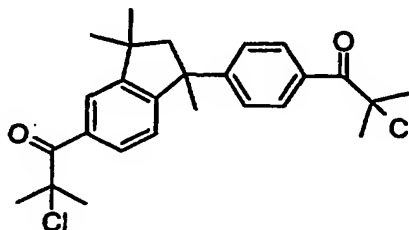


IIa

- b) Enolchlorierung der Verbindungen Ia und IIa; wobei ein Isomerengemisch bestehend aus Verbindungen der Formeln Ib und IIb erhalten wird,



Ib



IIb

- c) Abtrennung der Verbindung der Formel Ib durch Umkristallisation
d) Hydrolyse der Verbindung IIb.

Die folgenden Beispiele zeigen das neue Herstellungsverfahren im Detail.

Beispiel 1

1.1) Friedel-Crafts-Reaktion AlCl_3 in fester Form zugeben

Im 750 ml Reaktionskolben werden 153,6 g (0,65 Mol) 1,1,3-Trimethyl-3-phenylindan (ex Schenectady Pratteln Schweiz), 159,3 g (1,495 Mol) Isobuttersäurechlorid und 195 g 1,2-Dichlorbenzol vorgelegt und mit einem Eisbad auf 5 - 0°C gekühlt. Dann werden innerhalb ca. zwei bis drei Stunden bei 5 - 0°C Innentemperatur 208,0 g (1,56 Mol) Aluminiumchlorid in kleinen Portionen zugegeben. Es entwickelt sich HCl -Gas. Dann wird während ca. 16 Stunden bei 0 - 5°C Innentemperatur nachgerührt. Es hat sich am Ende alles Aluminiumchlorid aufgelöst. Dann wird das rötliche Reaktionsgemisch auf Eis und Wasser gegossen und ausgerührt. Im Scheidetrichter werden die beiden Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und dann am Vakuumrotationsverdampfer

bei ca. 60°C und ca. 25 mbar kurz eingengt. Es resultieren 413 g gelbliches Oel, ein Isomerengemisch mit der Hauptkomponente 1-[3-(4-Isobutyryl-phenyl)-1,1,3-trimethyl-indan-5-yl]-2-methyl-propan-1-on und mit der Nebenkompente 1-[1-(4-Isobutyryl-phenyl)-1,3,3-trimethyl-indan-5-yl]-2-methyl-propan-1-on, gelöst in 1,2-Dichlorbenzol. Im GC und ¹H-NMR-Spektrum findet man ohne das Lösungsmittel 1,2-Dichlorbenzol ca. 60% von der Hauptkomponente und ca. 40% von der Nebenkompente. Das Isomerengemisch wird ohne weitere Reinigung in der nächsten Reaktion eingesetzt.

1.2) Enolchlorierung

Im 750 ml Reaktionskolben werden 413 g (0,65 Mol tq) Lösung des Isomerengemisches mit der Hauptkomponente 1-[3-(4-Isobutyryl-phenyl)-1,1,3-trimethyl-indan-5-yl]-2-methyl-propan-1-on und mit der Nebenkompente 1-[1-(4-Isobutyryl-phenyl)-1,3,3-trimethyl-indan-5-yl]-2-methyl-propan-1-on aus der Friedel-Crafts-Reaktion vorgelegt und mit einem Oelbad auf 55 - 60°C erwärmt. Dann werden bei 55 - 60°C unter gutem Rühren durch eine Glasfritte 92,2 g (1,30 Mol) Chlorgas eingeleitet, am Anfang schneller und am Ende nur noch langsam. Es entwickelt sich HCl-Gas. Die Dauer der Einleitung beträgt ca. fünf bis sechs Stunden. Die Reaktion wird mit dem ¹H-NMR-Spektrum verfolgt. Dann wird abgekühlt und die Reaktionslösung beginnt zu kristallisieren. Die leicht gelbliche Suspension wird auf ca. 5°C gekühlt und filtriert. Die Kristalle werden mit 154 g Hexangemisch gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es resultieren 160 g weisse Kristalle. Eine Probe von 80 g wird mit der dreifachen Menge Cyclohexan umkristallisiert. Es werden 66,3 g weisse Kristalle erhalten. Sie sind gemäss dem ¹H-NMR-Spektrum isomerenreines 2-Chloro-1-[3-[4-(2-chloro-2-methylpropionyl)-phenyl]-1,1,3-trimethyl-indan-5-yl]-2-methyl-propan-1-on und sie schmelzen bei 142,5-143,5°C.

Elementaranalyse: (455,43)

	% C		% H		% Cl
berechnet:	70,11	berechnet:	6,79	berechnet:	15,92
gefunden:	70,05	gefunden:	6,86	gefunden:	16,00

Die Mutterlauge, 317 g gelbliche Lösung mit Hexangemisch und 1,2-Dichlorbenzol wird eingengt und andestilliert. Es bleiben 179 g tq gelbliche Lösung zurück. Gemäss dem ¹H-

NMR-Spektrum ist darin die Nebenkomponte 2-Chloro-1-{1-[4-(2-chloro-2-methyl-propionyl)-phenyl]-1,3,3-trimethyl-indan-5-yl}-2-methyl-propan-1-on angereichert (ca. 81% zu 19%). Die 179 g Lösung werden ohne weitere Reinigung in der nächsten Reaktion eingesetzt.

1.3) Hydrolyse der Nebenkomponte 2-Chloro-1-{1-[4-(2-chloro-2-methyl-propionyl)-phenyl]-1,3,3-trimethyl-indan-5-yl}-2-methyl-propan-1-on aus der Chlorierung

Im 750 ml Reaktionskolben werden 93,3 g (0,70 Mol) NaOH conc. à 30% und 93 ml Wasser deionisiert und 92 g Methanol zusammengegeben. Dann werden unter gutem Rühren bei 50°C in ca. 30 Minuten 179 g (0,2908 Mol tq) 1,2-Dichlorbenzol-Lösung der Nebenkomponte 2-Chloro-1-{1-[4-(2-chloro-2-methyl-propionyl)-phenyl]-1,3,3-trimethyl-indan-5-yl}-2-methyl-propan-1-on aus der vorangehenden Chlorierungsreaktion, zusätzlich verdünnt mit 46 g Methanol zugetropft. Die Innentemperatur steigt langsam auf 55-60°C. Das orange alkalische Gemisch (ca. pH 12) wird ca. drei bis vier Stunden bei 55-60°C nachgerührt. Der Umsatz wird mit einer GC-Probe und mit einer ¹H-NMR-Probe überprüft. Dann wird das Gemisch auf 45°C gekühlt und tropfenweise mit ca. 37 g Salzsäure à 16% auf ca. pH 1-2 gestellt. Die Farbe der Emulsion ändert sich von gelb nach hellgelb. Das Gemisch wird während ca. einer Stunde bei 60°C nachgerührt. Nach beendeter Hydrolyse wird das Reaktionsgemisch mit wenig verdünnter Natronlauge neutral gestellt. Im Scheidetrichter werden die beiden Phasen bei ca. 25°C getrennt. Die organische Phase wird am Rotationsverdampfer eingeeengt. Es werden 179,4 g Oel erhalten, das zur Entfernung des 1,2-Dichlorbenzols einer Wasserdampfdestillation unterworfen wird. Am Ende werden 114,2 g gelbes zähflüssiges Oel erhalten. Dies entspricht einer tq-Ausbeute von 96% der Theorie (408,54) über alle drei Reaktionsstufen. Eine Probe von 30 g wird mit 30 g Ethylether verrührt und angeimpft. Die Kristalle werden filtriert, gewaschen und getrocknet. Es resultieren 10 g weisse Kristalle, die bei 124,0-125,5°C schmelzen. Im ¹H-NMR-Spektrum findet man die isomerenreine Nebenkomponte 2-Hydroxy-1-{1-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-1,3,3-trimethyl-indan-5-yl}-2-methyl-propan-1-on.

Elementaranalyse: (408,54)

	% C		% H
berechnet:	76,44	berechnet:	7,90
gefunden:	76,31	gefunden:	7,92

Eine Probe dieser Kristalle wird nochmals aus Toluol kristallisiert und die weissen Kristalle schmelzen nun bei 125,5-127,8°C.

Elementaranalyse: (408,54)

	% C		% H
berechnet:	76,44	berechnet:	7,90
gefunden:	76,59	gefunden:	7,84

1.4) Hydrolyse der Hauptkomponente 2-Chloro-1-{3-[4-(2-chloro-2-methyl-propionyl)-phenyl]-1,1,3-trimethyl-indan-5-yl}-2-methyl-propan-1-on aus der Chlorierung

Im 500 ml Reaktionskolben werden 47,4 g (0,356 Mol) NaOH conc. à 30% und 47 ml Wasser deion. und 47 g Methanol zusammengegeben. Dann werden unter gutem Rühren bei 50°C in ca. in ca. 30 Minuten 66,0 g (0,1482 Mol) umkristallisierte Hauptkomponente 2-Chloro-1-{3-[4-(2-chloro-2-methyl-propionyl)-phenyl]-1,1,3-trimethyl-indan-5-yl}-2-methyl-propan-1-on aus der vorangehenden Chlorierungsreaktion, warm gelöst in 190 g Toluol und 23 g Methanol, zugetropft. Die Innentemperatur steigt langsam auf 54°C. Die alkalische Emulsion (ca. pH 12) wird bei 55-60°C nachgerührt. Der Umsatz wird mit einer GC-Probe und mit einer ¹H-NMR-Probe überprüft. Dann wird zusätzlich 60 g Methanol in zwei Portionen zugegeben, um die Reaktion zu beschleunigen. Dauer der Hydrolyse ca. fünf bis sechs Stunden. Dann wird das Gemisch auf 35°C gekühlt und tropfenweise mit ca. 15 g Salzsäure à 16% auf ca. pH 1-2 gestellt. Die Farbe der Emulsion hellt sich auf nach hellgelb. Das Gemisch wird während ca. einer Stunde bei 60°C nachgerührt. Nach beendeter Hydrolyse wird das Reaktionsgemisch mit wenig verdünnter Natronlauge neutral gestellt. Im Scheidetrichter werden die beiden Phasen bei ca. 25°C getrennt. Die organische Phase wird am Rotationsverdampfer eingengt. Sie kristallisiert spontan. Die Kristalle werden ohne weitere Reinigung getrocknet. Es resultieren 60,2 g weisse Kristalle, die bei 116,5-118,5°C schmelzen. Dies entspricht einer tq-Ausbeute von 99% der Theorie (408,54) über die letzte Reaktionsstufe und einer tq-Ausbeute von 82% der Theorie (408,54) über alle drei Reaktionsstufen. Im ¹H-NMR-Spektrum findet man die isomerenreine Hauptkomponente 2-Hydroxy-1-{3-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-1,1,3-trimethyl-indan-5-yl}-2-methyl-propan-1-on.

Beispiel 2

2.1) Friedel-Crafts-Reaktion ein Teil des AlCl_3 wird in gelöster Form zugetropft

Im 500 ml Reaktionskolben werden 90 g (0,845 Mol) Isobuttersäurechlorid und 70 g 1,2-Dichlorbenzol vorgelegt und mit einem Eisbad auf 5 - 0°C gekühlt. Dann werden innerhalb ca. 20 Minuten bei 5 - 0°C Innentemperatur 66,7 g (0,50 Mol) Aluminiumchlorid in kleinen Portionen zugegeben. Der Lösungsvorgang ist schwach exotherm. Die gelbliche Lösung wird bei 5 - 0°C Innentemperatur aufbewahrt.

Im 750 ml Reaktionskolben werden 100,0 g (0,423 Mol) 1,1,3-Trimethyl-3-phenylindan (ex Schenectady Pratteln Schweiz), 13,7 g (0,128 Mol) Isobuttersäurechlorid und 100 g 1,2-Dichlorbenzol vorgelegt und mit einem Eisbad auf 5 - 0°C gekühlt. Dann wird die Aluminiumchloridlösung tropfenweise in 90 Minuten zugetropft bei 0 - 5°C Innentemperatur. Die Lösung wird gelb und es entwickelt sich HCl-Gas. Im GC findet man jetzt neben Monoverbindung noch ca. 1% Edukt. Nun werden in einer Stunde bei 5 - 0°C Innentemperatur weitere 68,7 g (0,515 Mol) Aluminiumchlorid in kleinen Portionen zugegeben. Es entwickelt sich weiter HCl-Gas. Die Suspension wird während ca. zwanzig Stunden bei 0 - 5°C Innentemperatur nachgerührt. Der Reaktionsumsatz wird mit GC verfolgt. Es hat sich am Ende alles Aluminiumchlorid aufgelöst. Dann wird das rote Reaktionsgemisch auf Eis und Wasser gegossen und ausgerührt. Im Scheidetrichter werden die beiden Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und dann am Vakuumrotationsverdampfer bei ca. 60°C und ca. 25 mbar kurz eingeeengt. Es resultieren 357,8 g einer rötlichen Flüssigkeit, ein Isomerengemisch mit der Hauptkomponente 1-[3-(4-Isobutyryl-phenyl)-1,1,3-trimethyl-indan-5-yl]-2-methyl-propan-1-on und mit der Nebenkompente 1-[1-(4-Isobutyryl-phenyl)-1,3,3-trimethyl-indan-5-yl]-2-methyl-propan-1-on, gelöst in 1,2-Dichlorbenzol. Im GC und ^1H -NMR-Spektrum findet man ohne das Lösungsmittel 1,2-Dichlorbenzol ca. 60% von der Hauptkomponente und ca. 40% von der Nebenkompente. Das Isomerengemisch wird ohne weitere Reinigung in der nächsten Reaktion eingesetzt.

2.2) Enolchlorierung

Im 750 ml Reaktionskolben werden 322,0 g (0,3807 Mol tq) Lösung des Isomerengemisches mit der Hauptkomponente 1-[3-(4-Isobutyryl-phenyl)-1,1,3-trimethyl-indan-5-yl]-2-methyl-

propan-1-on und mit der Nebenkompente 1-[1-(4-Isobutyryl-phenyl)-1,3,3-trimethyl-indan-5-yl]-2-methyl-propan-1-on aus der Friedel-Crafts-Reaktion vorgelegt und mit einem Oelbad auf 55 - 60°C erwärmt. Dann werden bei 55 - 60°C unter gutem Rühren durch eine Glasfritte 56,0 g (0,79 Mol) Chlorgas eingeleitet, am Anfang schneller und am Ende nur noch langsam. Es entwickelt sich HCl-Gas. Die Dauer der Einleitung beträgt ca. sechs bis sieben Stunden. Die Reaktion wird mit dem ¹H-NMR-Spektrum verfolgt. Dann wird abgekühlt und die Reaktionslösung beginnt zu kristallisieren. Die weisse Suspension wird auf ca. 5°C gekühlt und filtriert. Die Kristalle werden mit 110 g Hexangemisch gewaschen und noch feucht (ca. 81 g) mit 260 g Cyclohexan umkristallisiert, filtriert, gewaschen und getrocknet. Es werden 68,7 g weisse Kristalle erhalten. Dies entspricht einer Teilausbeute von 40,5% der Theorie (445,43) über zwei Reaktionsstufen. Sie sind gemäss dem ¹H-NMR-Spektrum isomerenreines 2-Chloro-1-{3-[4-(2-chloro-2-methyl-propionyl)-phenyl]-1,1,3-trimethyl-indan-5-yl}-2-methyl-propan-1-on und sie schmelzen bei 142,5-143,7°C.

Die Mutterlaugen werden gesammelt und am Vakuum eingengt. Der Rückstand, 277,5 g gelbliches Oel, wird mit Wasser versetzt und in einer Wasserdampfdestillation von 1,2-Dichlorbenzol befreit. Der zähe gelbliche Rückstand wird bei ca. 60°C in 125 g Hexangemisch gelöst, abgekühlt und angeimpft. Die Kristalle werden abfiltriert, mit Hexangemisch gewaschen und getrocknet. Es werden 22,7 g hellbeige Kristalle erhalten, die bei 110-119°C schmelzen. Sie sind gemäss dem ¹H-NMR-Spektrum nicht mehr isomerenrein. Die Mutterlauge wird eingengt und gibt 83,5 g tq gelbes Oel. Gemäss dem ¹H-NMR-Spektrum ist darin die Nebenkompente 2-Chloro-1-{1-[4-(2-chloro-2-methyl-propionyl)-phenyl]-1,3,3-trimethyl-indan-5-yl}-2-methyl-propan-1-on angereichert (ca. 83% zu 17%). Die 83,5 g gelbes Oel werden ohne weitere Reinigung in der nächsten Reaktion eingesetzt.

Die 22,7 g Kristalle werden in 88 g Cyclohexan umkristallisiert, filtriert und getrocknet. Es werden 9,0 g weisse Kristalle erhalten, die bei 135-140°C schmelzen. Sie sind gemäss dem ¹H-NMR-Spektrum ein Gemisch der Hauptkomponente 2-Chloro-1-{3-[4-(2-chloro-2-methyl-propionyl)-phenyl]-1,1,3-trimethyl-indan-5-yl}-2-methyl-propan-1-on zu 91% und der Nebenkompente 2-Chloro-1-{1-[4-(2-chloro-2-methyl-propionyl)-phenyl]-1,3,3-trimethyl-indan-5-yl}-2-methyl-propan-1-on zu 9%. In der eingengten Mutterlauge, 12,0 g eines gelben viskosen Oels, ist die Nebenkompente 2-Chloro-1-{1-[4-(2-chloro-2-methyl-propionyl)-phenyl]-1,3,3-trimethyl-indan-5-yl}-2-methyl-propan-1-on angereichert (ca. 67% zu 33%)

2.3) Hydrolyse der Nebenkomponte 2-Chloro-1-{1-[4-(2-chloro-2-methyl-propionyl)-phenyl]-1,3,3-trimethyl-indan-5-yl}-2-methyl-propan-1-on aus der Chlorierung

Im 750 ml Reaktionskolben werden 56,0 g (0,42 Mol) NaOH conc. à 30% und 56 ml Wasser deion. und 55 g Methanol zusammengegeben. Dann werden unter gutem Rühren bei 55°C in ca. 30 Minuten 83,0 g (0,1745 Mol tq) Oel der Nebenkomponte 2-Chloro-1-{1-[4-(2-chloro-2-methyl-propionyl)-phenyl]-1,3,3-trimethyl-indan-5-yl}-2-methyl-propan-1-on aus der vorangehenden Chlorierungsreaktion, zusätzlich verdünnt mit 200 g Toluol und mit 29 g Methanol, zugetropft. Die Innentemperatur bleibt auf 55-60°C. Die gelborange alkalische Emulsion (ca. pH 11) wird ca. fünf bis sechs Stunden bei 55-60°C nachgerührt. Der Umsatz wird mit einer GC-Probe und mit einer ¹H-NMR-Probe überprüft. Dann wird das Gemisch auf 40°C gekühlt und tropfenweise mit ca. 25 g Salzsäure à 16% auf ca. pH 1-2 gestellt. Die Farbe der Emulsion ändert sich von gelb nach hellgelb. Das Gemisch wird während ca. einer Stunde bei 60°C nachgerührt. Nach beendeter Hydrolyse wird das Reaktionsgemisch mit wenig verdünnter Natronlauge neutral gestellt. Im Scheidetrichter werden die beiden Phasen bei ca. 25°C getrennt. Die organische Phase wird am Vakuumrotationsverdampfer eingeeengt. Es werden 77,7 g Oel erhalten. Das Oel wird mit 100 g Diethylether versetzt, erwärmt und mit Kristallen angeimpft. Ueber Nacht kristallisiert ein Teil aus. Die Suspension wird auf ca. 0°C gekühlt und filtriert. Die Kristalle werden mit 30 g Diethylether gewaschen und getrocknet. Es werden 15,7 g weisse Kristalle erhalten, die bei 122,0-124,5°C schmelzen. Im ¹H-NMR-Spektrum findet man die isomerenreine Nebenkomponte 2-Hydroxy-1-{1-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-1,3,3-trimethyl-indan-5-yl}-2-methyl-propan-1-on. Die Mutterlauge wird eingeeengt und es werden 58 g gelbliches Oel erhalten, das gemäss ¹H-NMR-Spektrum ein Isomerengemisch ist.

2.4) Hydrolyse der Hauptkomponente 2-Chloro-1-{3-[4-(2-chloro-2-methyl-propionyl)-phenyl]-1,1,3-trimethyl-indan-5-yl}-2-methyl-propan-1-on aus der Chlorierung

Im 500 ml Reaktionskolben werden 48,0 g (0,36 Mol) NaOH conc. à 30% und 48 ml Wasser deion. und 48 g Methanol zusammengegeben. Dann werden unter gutem Rühren bei 50°C in ca. in ca. 45 Minuten 66,8 g (0,150 Mol) umkristallisierte Hauptkomponente 2-Chloro-1-{3-[4-(2-chloro-2-methyl-propionyl)-phenyl]-1,1,3-trimethyl-indan-5-yl}-2-methyl-propan-1-on aus der vorangehenden Chlorierungsreaktion, warm gelöst in 190 g Toluol und 83 g Methanol,

zugetropft. Die Innentemperatur steigt langsam auf 56°C. Die alkalische Emulsion (ca. pH 11) wird bei 55-60°C nachgerührt. Der Umsatz wird mit einer GC-Probe und mit einer ¹H-NMR-Probe überprüft. Dauer der Hydrolyse ca. vier bis fünf Stunden. Dann wird das Gemisch auf 35°C gekühlt und tropfenweise mit ca. 16,4 g Salzsäure à 16% auf ca. pH 1-2 gestellt. Die Farbe der Emulsion hellt sich auf. Das Gemisch wird während ca. einer Stunde bei 60°C nachgerührt. Nach beendeter Hydrolyse wird das Reaktionsgemisch mit wenig verdünnter Natronlauge neutral gestellt. Im Scheidetrichter werden die beiden Phasen bei ca. 40°C getrennt. Die organische Phase wird am Rotationsverdampfer eingeeengt. Es werden 65,0 g farbloses zähes Öl erhalten, das langsam kristallisiert. Die Kristalle werden in 100 g Toluol umkristallisiert und getrocknet. Es werden 54,9 g weisse Kristalle erhalten, die bei 117,7-119,0°C schmelzen. Dies entspricht einer tq-Ausbeute von 90% der Theorie (408,54) über die letzte Reaktionsstufe. Im ¹H-NMR-Spektrum findet man die isomerenreine Hauptkomponente 2-Hydroxy-1-{3-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-1,1,3-trimethyl-indan-5-yl}-2-methyl-propan-1-on.

Elementaranalyse: (408,54)

	% C		% H
berechnet:	76,44	berechnet:	7,90
gefunden:	76,26	gefunden:	7,88

Eine Probe dieser Kristalle wird nochmals aus Toluol kristallisiert und die weissen Kristalle schmelzen nun bei 117,8-119,0°C. Das Einengen der Mutterlauge gibt weitere 6,1 g farbloses hochvisköses Öl. Im ¹H-NMR-Spektrum ist darin ca. 75% von der Hauptkomponente und ca. 25% von der Nebenkomponeute.

Elementaranalyse: (408,54)

	% C		% H
berechnet:	76,44	berechnet:	7,90
gefunden:	76,32	gefunden:	7,84

Anwendungsbeispiel

UV-härtbarer Ueberdrucklack

Die erfindungsgemässen 1-Phenylindane wurden auf ihre Eignung als Fotoinitiatoren in einem UV-härtbaren Ueberdrucklack (OPV) getestet und mit einem kommerziell erhältlichen Produkt (Esacure KIP 150, Lamberti) verglichen. Die Zusammensetzung des OPV kann der unten stehenden Tabelle entnommen werden.

Komponente	Gew-%
Ebecryl 605	35.0
Ebecryl 40	10.0
OTA 480	30.0
TPGDA	24.0
Ebecryl 1360	0.5
Dow Corning 57	0.5
Σ	100.0

OTA 480:	Glycerinpropoxylatriacrylat (UCB)
TPGDA:	Tripropylenglycoldiacrylat (UCB)
Ebecryl 605:	Bisphenol A Epoxyacrylat, verdünnt mit 25% TPGDA (UCB)
Ebecryl 40:	Pentaerythritethoxylattetraacrylat (UCB)
Ebecryl 1360:	hexafunktionelles Siliconacrylat (UCB)
Dow Corning 57:	Siliconadditiv, Verlaufshilfsmittel (DOW Corning)

Es wurden jeweils 0,6 g bzw. 0,8 g Fotoinitiator auf 10 g Formulierung eingewogen. Die Proben wurden mit einer Schichtdicke von 6 μm auf weissen Karton aufgerakelt und anschliessend mit einem UV-Belichtungsgerät (IST) unter zwei Mitteldruck-Quecksilberlampen mit je 120 W/cm belichtet. Unmittelbar nach der Belichtung ist die Wischfestigkeit der Lackoberfläche mittels eines Papiertuches bestimmt worden. Die Härtungsgeschwindigkeit entspricht der Geschwindigkeit des Transportbandes des Belichtungsgerätes in m/min, bei der die Lackoberfläche noch als wischfest bewertet wurde.

Die Vergilbung der Ueberdrucklacke (b^* Werte) wurde 15 Minuten nach dem Belichten sowie nach einer zusätzlichen UV-Belichtung (Leuchtstoffröhre TLK 40/05) über einen Zeitraum

von 22 Stunden bestimmt. Dazu wurden die Proben mit einer Schichtdicke von 100 µm auf weissbeschichtete Spanplatten aufgerakelt und mit einer Transportbandgeschwindigkeit von 10 m/min gehärtet. Für die Messung der b*-Werte wurde ein Spectrofotometer CM-508 i (Minolta) benutzt.

Die erhaltenen Resultate können der folgenden Tabelle entnommen werden.

Fotoinitiator Beispiel	Härtungsgeschwindigkeit [m/min]		Vergilbung ¹	
	6% Initiator	8% Initiator	b* (0) ²	b* (22) ³
Esacure KIP 150	30	60	6,4	5,7
Beispiel 1.4	30	60	5,5	5,2
Beispiel 1.3	30	70	5,0	4,7

1) Bestimmt für eine Initiatorkonzentration von 6%.

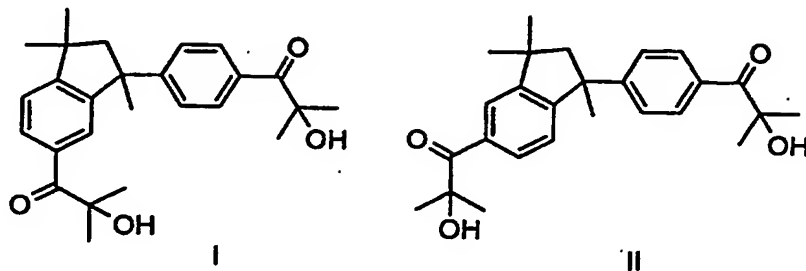
2) 15 Minuten nach der Belichtung gemessen.

3) Gemessen nach 22 Stunden zusätzlicher UV-Belichtung (Leuchtstoffröhre TLK 40/05).

Für die erfindungsgemässen 1-Phenylindane aus Beispiel 1.3 und 1.4 wird im geprüften UV-härtbaren Ueberdrucklack die gleiche Härtungseffektivität wie für den kommerziellen Fotoinitiator Esacure KIP 150 beobachtet. Hinsichtlich Vergilbung tendieren die Verbindungen aus Beispiel 1.3 und 1.4 zu kleineren Werten als Esacure KIP 150.

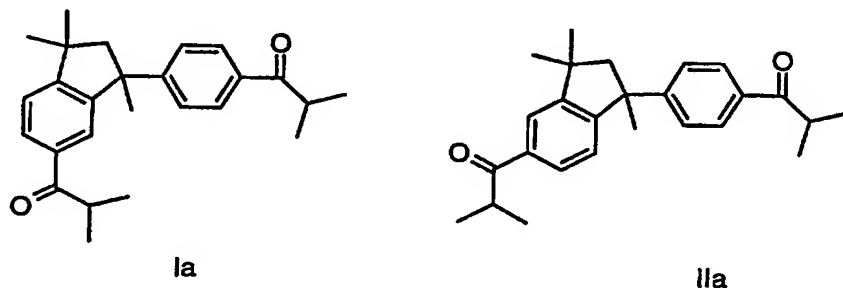
Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines kristallinen Isomerengemisches von Verbindungen der Formeln I und II

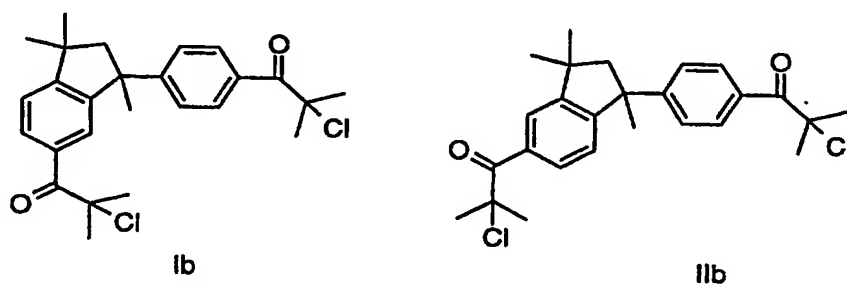


umfassend die folgenden Schritte

- a) langsame, portionsweise Zugabe von Aluminiumchlorid zu einer Lösung enthaltend 1,1,3-Trimethyl-3-phenylindan und Isobuttersäurehalogenid in einem geeigneten Lösungsmittel bei einer Reaktionstemperatur von -20°C bis 20°C , wobei ein Isomerengemisch bestehend aus Verbindungen der Formeln Ia und IIa erhalten wird,

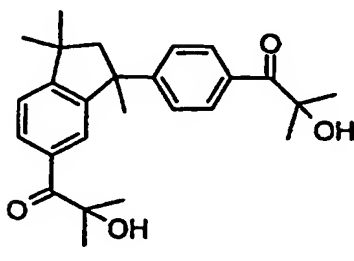


- b) Enolchlorierung der Verbindungen Ia und IIa; wobei ein Isomerengemisch bestehend aus Verbindungen der Formeln Ib und IIb erhalten wird,



- c) Hydrolyse des chlorierten Isomerengemisches aus Stufe b).

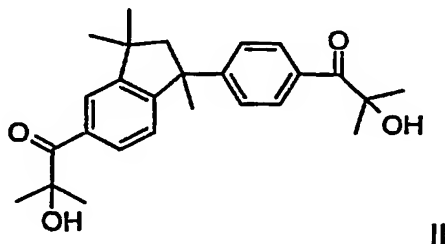
2. Verfahren zur Herstellung einer kristallinen Verbindung der Formel I;



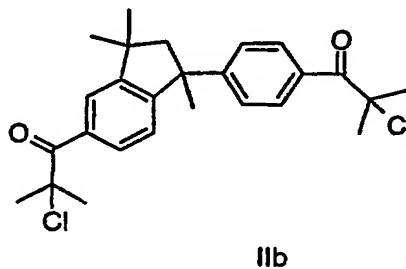
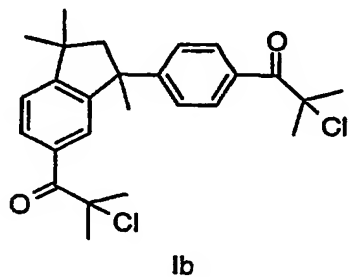
umfassend die Stufen a) und b) gemäss Anspruch 1,

- c) Abtrennung der Verbindung der Formel Ib durch Umkristallisation
- d) Hydrolyse der Verbindung Ib.

3. Verfahren zur Herstellung einer kristallinen Verbindung der Formel II;



umfassend die Stufen a) und b) gemäss Anspruch 1,



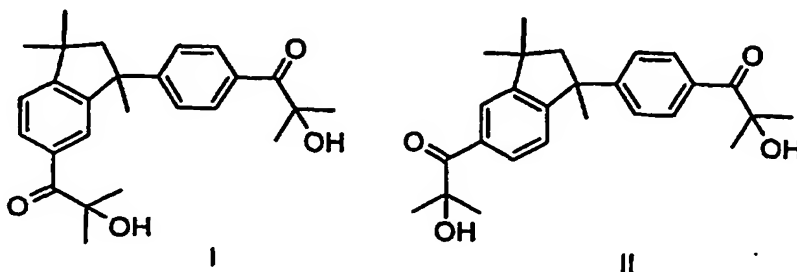
- c) Abtrennung der Verbindung der Formel Ib durch Umkristallisation
- d) Hydrolyse der Verbindung IIb.

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1-3, worin das Lösungsmittel 1,2-Dichlorbenzol ist und die Reaktionstemperatur der Stufe a) 0°C bis 5°C beträgt.

5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1-4, worin reines 1,1,3-Trimethyl-3-phenylindan und Isobuttersäurehalogenid vorgelegt werden und Aluminiumchlorid langsam innerhalb von 2-3 Stunden zudosiert wird, sodass eine lokale Ueberdosierung von Aluminiumchlorid vermieden wird.

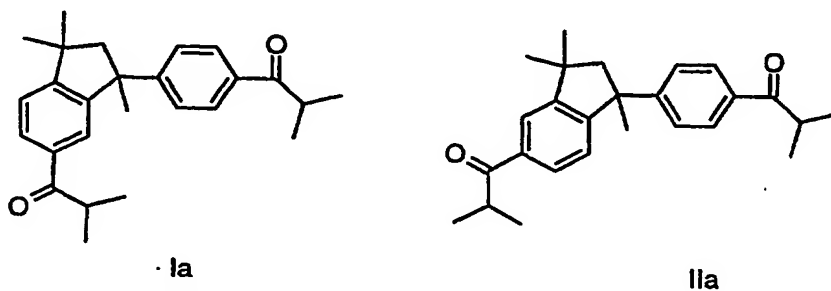
Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines kristallinen Isomerengemisches von Verbindungen der Formeln I und II

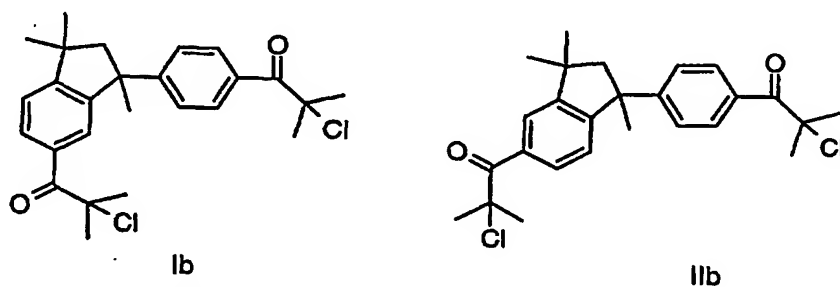


umfassend die folgenden Schritte

- a) langsame, portionsweise Zugabe von Aluminiumchlorid zu einer Lösung enthaltend 1,1,3-Trimethyl-3-phenylindan und Isobuttersäurehalogenid in einem geeigneten Lösungsmittel bei einer Reaktionstemperatur von -20°C bis 20°C , wobei ein Isomerengemisch bestehend aus Verbindungen der Formeln Ia und IIa erhalten wird,



- b) Enolchlorierung der Verbindungen Ia und IIa; wobei ein Isomerengemisch bestehend aus Verbindungen der Formeln Ib und IIb erhalten wird,



- c) Hydrolyse des chlorierten Isomerengemisches aus Stufe b).

Die Erfindung betrifft ferner die Herstellung der Einzelverbindungen I und II.

PCT/EP2004/050602

